

Estudio por FTIR de la oxidación de etanol y tolueno sobre óxidos de ZnMnO recuperados de pilas alcalinas

María V. Gallegos¹, M. Andres Peluso¹, Elisabetta Finocchio², Horacio Thomas^{1,3}, Guido Busca², Jorge E. Sambeth^{1*}

1. CINDECA (Fac. Cs. Exactas UNLP, CCT CONICET LA PLATA) 47 Nro 257 (1900) La Plata, Argentina

2. Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo, Università di Genova, Genova, Italia

3. Planta Piloto Multipropósito (CICPBA – UNLP) Camino Centenario y 508, Gonnet, Argentina

E-mail: sambeth@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Metales recuperados, pilas alcalinas, COVs, FTIR

Resumen

Los barros extraídos de pilas alcalinas fueron lixiviados en medio ácido con la finalidad de recuperar los metales constituyentes, Zn y Mn. La solución lixiviada fue tratada con Na(OH) o con KMnO₄ obteniéndose dos óxidos ZnMnO_x y MnO_x, respectivamente. Una porción del MnO_x obtenido fue impregnada con una solución de Zn²⁺ proveniente de la solución lixiviada usando dos métodos de impregnación diferentes (Zn/MnO_xA y Zn/MnO_xB). Los sólidos fueron caracterizados por FTIR, DRX, Superficie Específica BET, SEM-EDS. Tolueno y etanol fueron las moléculas test utilizadas para evaluar la actividad catalítica de los sólidos. Los resultados de la actividad catalítica muestran que esta disminuye cuando aumenta el contenido de zinc. En la reacción en flujo en ambos catalizadores se determinó la formación de acetaldehído. El análisis FTIR se detectó en todos los catalizadores a temperaturas superiores a 200 °C acetaldehído (bandas 1750 – 1766 cm⁻¹; 2710 – 2750 cm⁻¹). En los catalizadores impregnados con Zn, por FTIR, se observa una banda que es atribuida a CO. En el caso del tolueno puede verse que la combustión produce CO₂, sin formar especies intermediarias en los catalizadores MnO_x, ZnMnO y Zn/MnO_xB. En el sólido Zn/MnO_xA se propone que el tolueno se adsorbe a baja temperatura y se desorbe con el aumento de la misma.

Abstract

Sludge extracted from alkaline batteries was leached in an acid medium in order to obtain Zn and Mn. The leach solution was treated with Na (OH) or with KMnO₄ obtaining ZnMnO and MnO_x. A portion of MnO_x was impregnated with a solution of Zn²⁺ from the leach solution using two different methods (Zn/MnO_xA y Zn/MnO_xB). The solids were characterized by FTIR, XRD, BET Specific Surface, SEM-EDS. Toluene and ethanol molecules test were used to evaluate the catalytic activity of the solids. Results show that the catalytic activity decreases with increasing zinc content. In all the catalysts was detected the presence of acetaldehyde. The FTIR study shown at temperatures above 200 °C in all the catalysts bands at 1750 – 1766 cm⁻¹; 2710 – 2750 cm⁻¹ which are assigned to acetaldehyde. In addition, CO was detected on both Zn/MnO_xA y Zn/MnO_xB catalysts by FTIR. For the oxidation of toluene CO₂ is formed on MnO_x, ZnMnO and Zn/MnO_xB catalysts. The toluene is adsorbed on Zn/MnO_xA, but the same is desorbed by increasing the temperature.

Introducción

En los últimos 30 años, el consumo de pilas y baterías ha aumentado debido al desarrollo de productos electrónicos. La consecuencia son los desechos metálicos que se generan por la corrosión y el lixiviado los cuales son altamente contaminantes, razón por la que pilas y baterías son clasificadas como residuos peligrosos. Por lo tanto, los conceptos de reutilización y el reciclado de los metales constituyentes de las pilas alcalinas, específicamente Zn y Mn, son tecnologías emergentes que tienen por objetivo minimizar este tipo de residuos. Estos metales reciclados pueden ser reutilizados como materia prima de industrias, tales como las de pilas y sensores [1, 2].

Las cuatro etapas del proceso de recuperación de metales han sido descriptas por Gallegos y col. en un trabajo previo [3]. El estudio de diferentes condiciones de lixiviación han permitido determinar que

el mayor rendimiento se obtiene con el barro de pila lavado y calcinado en una relación masa sólido/volumen de ácido igual a 0,08 [4]. Los resultados [4, 5] han señalado que los sólidos recuperados presentan un comportamiento interesante en la combustión catalítica de hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (VOC's).

El objetivo de este trabajo es el de analizar diferentes sólidos obtenidos como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles tales como etanol y tolueno estudiando la reacción en un reactor de flujo y por FTIR.

Experimental

Obtención y Caracterización de los catalizadores

Los sólidos provenientes de las pilas alcalinas fueron recuperados por lixiviación [3, 4]. A partir de la solución lixiviada (sulfatos de Zn y Mn) se prepararon los catalizadores tal como se indica: *MnO_x*, sobre 100 ml de la solución lixiviada se adicionó KMnO₄. El precipitado fue filtrado, secado a 100 °C (12 hs), y calcinado a 600 °C (2 hs). *ZnMnO*, Sobre 100ml de la misma solución se agregaron granallas de NaOH comercial en agitación constante, hasta pH = 8. El precipitado fue tratado en las mismas condiciones anteriores. Una porción del *MnO_x* obtenido fue impregnada con una solución de Zn²⁺ proveniente de la solución lixiviada usando dos métodos diferentes: (a) Impregnación a humedad incipiente, el sólido se denominó *Zn/MnO_xA* y (b) Impregnación con exceso de solución, el cual se denominó *Zn/MnO_xB*.

Los sólidos fueron caracterizados por FTIR, DRX, Superficie Específica BET, SEM-EDS.

Actividad Catalítica

Se evaluaron los catalizadores en la reacción de eliminación de dos COVs de naturaleza química diferente, etanol y tolueno. Para la evaluación de la actividad catalítica se empleó un reactor de vidrio en forma de U calefaccionado por un horno eléctrico. La masa de catalizador usado fue de 100 mg, el intervalo de temperatura entre 100 a 300 °C, a presión atmosférica y con un caudal COV/aire de 50 cm³ min⁻¹. La concentración de los COVs fue de 1000 mgC m⁻³. Los sólidos fueron pretratados con aire a 400 °C durante 1 hora. Los productos de reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de gases Thermofinigan, equipado con un detector FID.

Estudio de atmósfera de reacción por FTIR

Se prepararon discos autosoportados de los catalizadores. Estos fueron activados “in situ” en atmósfera de aire durante 1h y luego en vacío de 15 minutos a 500 °C. Los discos fueron colocados en un reactor que permite flujo de gases o vacío del mismo y el cual se encuentra conectado a una celda de IR. Se colectaron espectros IR, resolución de 4 cm⁻¹, de etanol y tolueno entre temperatura ambiente y 400 °C, analizándose la fase gaseosa con el propósito de examinar el mecanismo de reacción

Resultados y discusión

Los resultados de la DRX determinaron que: (i) el sólido *ZnMnO* presenta picos característicos del ZnO y picos correspondientes a la espinela ZnMn₂O₄, (ii) en el caso de *MnO_x*, las líneas de difracción son asignadas a las fases MnO₂, Mn₂O₃ y criptomelano, no encontrándose ninguna fase que contenga Zn, sin embargo el análisis EDS señala que existe una concentración promedio de 3% de Zn sobre el sólido, (iii) en los sólidos impregnados con Zn se detectan en ambas muestras óxidos de Manganeso y ZnO en la que fue preparada en exceso.

Los resultados de las propiedades estructurales pueden verse en la Tabla 1, pudiéndose observar que los sólidos *ZnMnO*, *MnO_x* y *Zn/MnO_xA* poseen S_{BET} del orden del 35 m²gr⁻¹ siendo la del *Zn/MnO_xB* un 30% inferior.

En los espectros IR de las muestras se observan las bandas características de las tensiones Mn-O ubicadas entre los 500 y 700 cm⁻¹. La presencia de bandas a 615 y 513 cm⁻¹ en el sólido *ZnMnO*, de

acuerdo con Zhang y col. [6], son asignadas a las vibraciones Mn-O-Zn de fases del tipo ZnMnO_x . Asimismo en la zona de 950 a 1200 cm^{-1} se observan bandas correspondientes a especies sulfato.

Tabla 1 Propiedades estructurales

Muestra	S_{BET} (m^2gr^{-1})	V_P ($\text{cm}^3\text{gr}^{-1}$)
ZnMnO	33	0.15
MnO_x	37	0.16
Zn/MnO _x A	32	0,12
Zn/MnO _x B	24	0,12

El análisis SEM-EDS permite determinar que hay una distribución homogénea de los cationes Zn, Mn y S en la superficie y que el contenido de Zn es aproximadamente del 75, 10, 6 y 3 % en las muestras ZnMnO, Zn/MnO_xB, Zn/MnO_xA y MnO_x respectivamente. Los resultados sugieren que podría existir una solubilidad máxima, donde el Zn(II) (r.i.= 0.6 Å) puede incorporarse en la red de Mn_2O_3 (Mn(III) r.i.= 0.58Å bajo spin, 0.63Å alto spin), fenómeno que originaría deficiencia de oxígeno en la red.

En la Tabla 2 se muestran los valores de T₅₀ y T₉₀ para cada uno de los catalizadores analizados frente a etanol y tolueno. Como puede verse los resultados de la actividad catalítica sugieren una relación entre la misma y el contenido de Zn en las muestras, fenomenología que es más importante en el caso del tolueno. En la Figura 1 se puede ver la selectividad a acetaldehído, la cual en todos los catalizadores es inferior al 2%.

Tabla 2 Medidas de T₅₀ y T₉₀ para cada uno de los catalizadores

Muestra	ETANOL		TOLUENO	
	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
ZnMnO	173	203	240	295
MnO_x	125	150	179	226
Zn/MnO _x A	127	150	193	278
Zn/MnO _x B	177	200	218	289

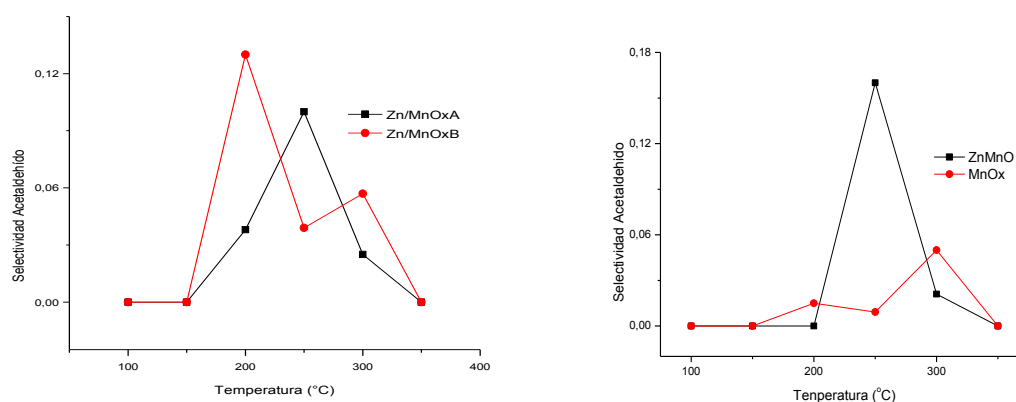


Figura 1. Selectividad a acetaldehído

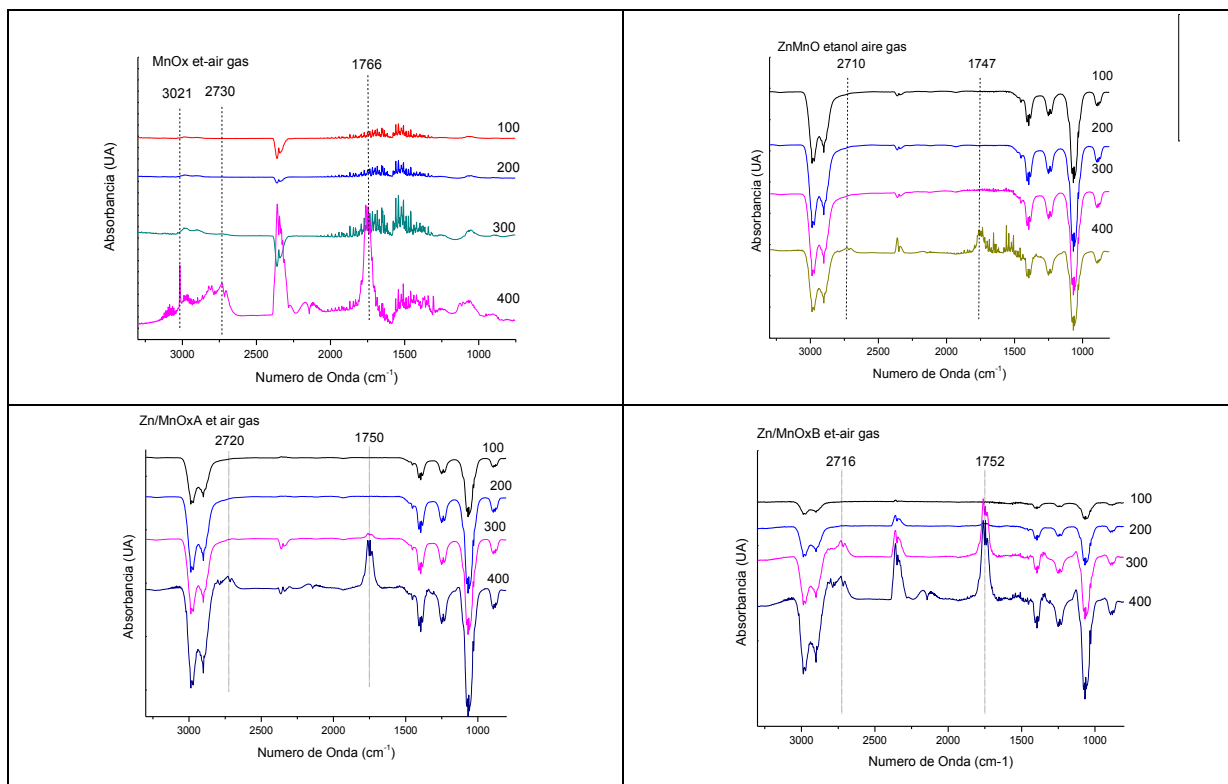


Figura 2 (a)

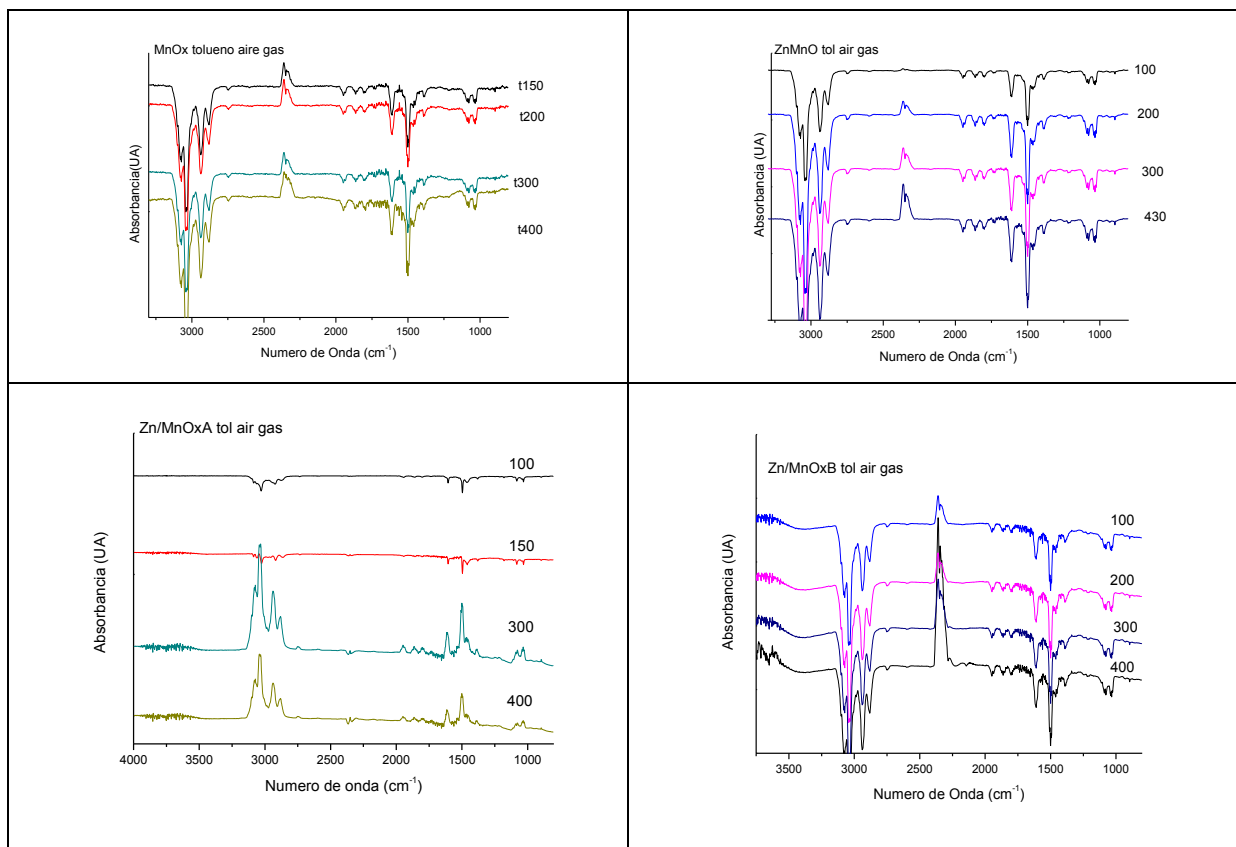


Figura 2 (b)

Figura 2. Espectro FTIR de la atmósfera de reacción; (a) Etanol, (b) Tolueno

En la Figura 2 se muestran los resultados del análisis de FTIR de la atmósfera gaseosa siendo (a) la de oxidación de etanol y (b) de tolueno.

Como puede verse en la figura 2(a) se observa la presencia de acetaldehído (bandas $1750 - 1766 \text{ cm}^{-1}$; $2710 - 2750 \text{ cm}^{-1}$) en todos los catalizadores a temperaturas superiores a 200°C , coincidiendo con las temperaturas de máxima selectividad de formación de acetaldehído (ver Fig.1).

En el caso de MnO_x se detecta una banda a 3012 cm^{-1} que podría ser asignada a eteno y en los catalizadores impregnados con Zn se observa una banda en la zona de 2200 cm^{-1} que es debido a la formación de CO. Los resultados nos permiten decir que el proceso de oxidación de etanol sobre el MnO_x es el mencionado por distintos autores [7, 8], mientras que sería probable que el acetaldehído interaccionando con el ZnO forme CO. Respecto de la detección de eteno Jordi y col. [9] detectan también sobre un catalizador de oxidación, en su estudio V_2O_5 , la formación de eteno. Es probable que la formación del eteno esté relacionado con el contenido de Zn en las muestras siendo inversamente proporcional al contenido de Zn.

Para la oxidación del tolueno puede verse que la adsorción y la combustión del mismo se produce sin formar especies intermediarias en el caso de los catalizadores MnO_x , ZnMnO y $\text{Zn/MnO}_x\text{B}$. El proceso de adsorción sobre el $\text{Zn/MnO}_x\text{A}$ también ocurre, pero los resultados muestran que el mismo se desorbe al aumentar la temperatura. Esto nos permite sugerir que en los sólidos MnO_x , ZnMnO y $\text{Zn/MnO}_x\text{B}$ a baja temperatura el tolueno es fuertemente adsorbido por la superficie del catalizador y que el incremento de la temperatura produce la combustión del tolueno adsorbido en la superficie del catalizador y a la desorción del CO_2 . Este proceso podría ser debido a que el tolueno [11] se absorbe fuertemente cuando interacciona el CH_3 con O de red, mientras que la interacción anillo-metal es más débil.

Conclusiones

Se desarrollaron cuatro catalizadores a partir de metales de pilas recicladas. Los mismos fueron evaluados en la oxidación de etanol y tolueno mediante CG e FTIR. Los resultados de la caracterización indican que hay una sustitución de Zn en la red de MnO_x y que podría haber una solubilidad máxima donde el Zn segrega como ZnO. El análisis de la actividad catalítica señala que el etanol se oxida a acetaldehído y que este podría interaccionar con el ZnO para dar CO. La presencia de eteno en el catalizador con menor cantidad de Zn supone que la formación del compuesto orgánico es función de la carga de Zn. Asimismo se observa que el tolueno es oxidado a CO_2 en tres de los catalizadores preparados (MnO_x , ZnMnO y $\text{Zn/MnO}_x\text{B}$), mientras que en el llamado $\text{Zn/MnO}_x\text{A}$ la adsorción es débil.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNLP, CONICET y la ANPCyT por el financiamiento.

Referencias

- [1]. K. Winiarska, C. Szczygiel, R. Klimkiewicz, Ind. Eng. Chem. Res 52 (2013) 353
- [2]. A. Moheci, A. McDonagh, M. Cortie, Chem. Eng. J. 185-186, (2012) 1.
- [3] M. Gallegos, L. Falco, A. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, Waste Manag. 33, (2013) 1483.
- [4] María V. Gallegos, Miguel A. Peluso, Luis A. Gambaro, Jorge E. Sambeth, Horacio. J. Thomas XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Medellín Colombia 2014.
- [5] E. Fernandez-Lopez, V. Sanchez-Escribano, C. Resini, J.M. Gallardo Amores, G. Busca, Appl. Catal. B 29 (2001) 251.
- [6]. P. Zhang, L. Xinyong, Q. Zhao, S. Liu, Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 323

- [7]. L. Lamaita, M. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas Appl. Catal. B 61(2005) 114
- [8]. L Lamaita, M. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, G. Mineli, P. Porta Catal. Today 107–108 (2005) 133.
- [9]. L. Jordi, P. Ramirez Chem. Commun. (2001) 641.
- [10]. A. Palomares, G. Eder-Mirth, J. Lercher J. Catal. 168 (1997) 442 .